

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/067690 A1

- (51) 国際特許分類: C11D 3/20, 1/75, 1/83, 3/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000770
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 28 日 (28.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-018803 2003 年 1 月 28 日 (28.01.2003) JP  
特願2003-154974 2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003) JP  
特願2003-167292 2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 宏光 (HAYASHI, Hiromitsu) [/]. 西澤 伸広 (NISHIZAWA, Nobuhiro) [/]. 蓬田 佳弘 (YOMOGIDA, Yoshihiro) [/].
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 - 8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LIQUID DETERGENT COMPOSITION

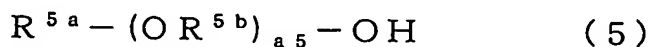
(54) 発明の名称: 液体洗浄剤組成物

(57) Abstract: A liquid detergent composition is disclosed which contains (a) an anionic surfactant with a hydrocarbon group having 10-18 carbon atoms, (b) an amine oxide surfactant with a hydrocarbon group having 10-18 carbon atoms, (c) 2-ethyl hexyl mono-glyceryl ether, a compound expressed by the formula (5) or a compound expressed by the formula (6), and (d) water at specific ratios.

$R^{5a}-(OR^{5b})_{a5}-OH$  (5)  $R^{6a}-(OR^{6b})_{a6}G_{b6}$  (6)

(57) 要約:

本発明は、(a) 炭素数 10～18 の炭化水素基を有する陰イオン界面活性剤、(b) 炭素数 10～18 の炭化水素基を有するアミンオキシド型界面活性剤、(c) 2-エチルヘキシルモノグリセリルエーテル、式 (5) の化合物または式 (6) の化合物及び (d) 水を、それぞれ特定比率で、含有する液体洗浄剤組成物である。



BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/067690 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 液体洗浄剤組成物

#### 発明の属する技術分野

本発明は液体洗浄剤組成物及びそれを用いた洗浄方法に関する。

#### 従来技術

食器洗い用洗浄剤には、洗浄力の観点から界面活性剤として陰イオン界面活性剤を主成分として用いているものが多い。

更に食器洗い用洗浄剤には、洗浄時に泡立ち性及び泡持ち性が要求され、これら課題を解決する目的からアミノオキシド型界面活性剤を増泡剤として併用することが好ましい。アミノオキサイドは泡特性のみならず、陰イオン界面活性剤と併用することで、洗浄力を向上させる。これはアミノオキサイドが、中・酸性領域において陽イオン性の性質を持つため、陰イオン界面活性剤の陰イオンとイオン性のコンプレックスを形成し、これにより油に対する乳化力が向上し、結果として洗浄力が向上するものと思われる。

また、食器洗い用洗浄剤にアルキルグリセリルエーテルを用いる技術も知られている。JP-A 2001-19993には陰イオン界面活性剤、アミノオキシド型界面活性剤、及びアルキルグリセリルエーテルを含有する食器洗い用洗浄剤の技術が開示されている。JP-A 2001-49291の発明の詳細な説明にはアミノオキシド型界面活性剤との併用が記載されているが、該公報の技術も洗浄効果を向上させることにある。JP-A 11-310792には分岐アルキルグリセリルエーテルを用いた洗浄剤の技術が開示されており、該洗浄剤が台所用途に

用いることができることが示唆されている。

ポリオキシアルキレン型非イオン界面活性剤は、上記した陰イオン界面活性剤及びアミノオキシド型界面活性剤と同様に液体洗浄剤に汎用されている界面活性剤であり、これらを組み合わせた液体洗浄剤が知られている。

JP-A 2002-226887には、特定の陰イオン界面活性剤とアミノオキシド型界面活性剤、及び非イオン界面活性剤を含有する台所用洗浄剤が開示されており、非イオン界面活性剤のアルキル基がイソオクチル、イソノニル、イソデシルなどの分岐アルキル基であるものが例示されている。JP-A 7-188697には、特定鎖長のアルキル基を有する非イオン界面活性剤を含有する食器洗いに好適な水性消毒性液体配合物が開示されている。JP-A 6-116587には、炭素数2～30分岐アルコールにアルキレンオキシドを付加した非イオン界面活性剤を含有する食器洗い洗浄剤が例示されている。JP-A 8-502540には、オクタノール、デカノールなどの中鎖のアルコールに4～9モルのエチレンオキシドを付加させた非イオン界面活性剤、または炭素数6～22のアルキルグリコシドが陰イオン界面活性剤水溶液の安定性に効果を有し、食器洗い洗浄剤に応用できることが記載されている。

JP-A 2003-13092には、本発明の構成要件である(a)成分に相当する化合物を含有する洗浄剤が開示され、プラスチックなどの硬質表面の洗浄に効果的な洗浄剤が得られることが開示されている。

アルキルグリコシド型界面活性剤は、上記した陰イオン界面活性剤及びアミノオキシド型界面活性剤と同様に液体洗浄剤に汎用されている界面活性剤であり、これらを組み合わせた液体洗浄剤が知られている。

JP-A 8-502310には、炭素数4～22のアルキルグリコシドが起泡力

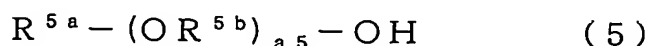
及び清浄性を有することが記載されている。 JP-A 8 - 5 0 1 8 1 7 には、炭素数 8 ～ 1 2 のアルキルグリコシドが食器洗浄における濯ぎ剤として用いることが記載されている。 JP-A 5 - 1 4 8 4 9 4 には、炭素数 8 ～ 1 8 のアルキルグリコシド、陰イオン界面活性剤、及びアミノオキシド型界面活性剤を含有する、手荒れ等を引き起こさない食器洗いに好適な洗浄剤が開示されている。 JP-A 2 0 0 0 - 2 6 8 8 9 には、炭素数 8 ～ 1 8 のアルキルグリコシドとアミノオキシド型界面活性剤を併用した食器洗い等に好適な洗浄剤組成物が開示されている。 US-A 4 4 8 8 9 8 1 には、炭素数 2 ～ 6 のアルキル基を有するアルキルグリコシドが洗浄剤組成物の低粘度化や安定性改善に効果を有することが記載されている。

#### 本発明の開示

本発明は、(a) 炭素数 1 0 ～ 1 8 の炭化水素基を有する陰イオン界面活性剤を 5 ～ 5 0 質量%、(b) 炭素数 1 0 ～ 1 8 の炭化水素基を有するアミノオキシド型界面活性剤を 1 ～ 1 5 質量%、下記 (c - 1)、(c - 2) ならびに (c - 3) より選ばれた (c) を 0. 1 ～ 1 0 質量% 及び (d) 水を含有する液体洗浄剤組成物に関する。

(c - 1) 2 - エチルヘキシルモノグリセリルエーテル、

(c - 2) 下記一般式 (5) の化合物、



[式中、 $R^{5a}$  は 2 - エチルヘキシル基であり、 $R^{5b}$  は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基、 $a5$  は平均値 2 ～ 5 の数を示す。]

(c - 3) 下記一般式 (6) の化合物、



〔式中、 $R^{6a}$ は2-エチルヘキシル、イソノニル、イソデシルから選ばれる基であり、 $R^{6b}$ は炭素数2～4のアルキレン基、Gは還元糖に由来する残基、 $a6$ は平均値0～6の数、 $b6$ は平均値1～5の数を示す。〕

さらに本発明は上記液体洗浄剤組成物を希釈せずに含浸させた可撓性材料を用いて硬質表面を洗浄する方法に関する。

#### 発明の詳細な説明

本発明者らは、高濃度の界面活性剤と硬質表面の接触は、硬質表面に付着した油污れを除去しやすくする一方で、過剰な界面活性剤が、ぬるつきの問題を発生させる原因となることに気がついた。ぬるつきとは、洗浄時ないし濯ぎ時に、指や掌等と洗浄対象表面との間で感じられるものであり、洗浄剤がまるで油膜として平滑な被洗浄表面に存在するような感触であって、その感触は洗浄時のみならず、濯ぎ時にもなかなか除去できないものである。基本的にぬるつきは、濯ぎを充分に行なうこと（通常の濯ぎ時間よりも濯ぎ時間を長くすること）で解消できるが、濯ぎ時のなかなか拭えないぬるつき感は、使用者に不快感を与える恐れがあるため好ましいものではなく、濯ぎ時間の増加による濯ぎ水の浪費にも繋がる。

本発明者らは、ぬるつきはアミノキサイド型界面活性剤を使用することにより顕著になることに気がついた。原因としてアミノキサイド型界面活性剤自体が他の界面活性剤と比較してぬるつき易い性質を示すことに加えて、前記コンプレックスの形成が影響しているものと推測している。アミノキサイド型界面活性剤の量を低減化すると洗浄時や濯ぎ時のぬるつきは改善されるものの、泡立ち性が損なわれる。以上の理由により本発明者らは、泡立ち性と洗浄時や濯ぎ時のぬ

るつき改善の両者を満足する液体洗浄剤について鋭意検討を行い、本発明に到ったのである。

本発明は泡立ち性と食器等の洗浄時や濯ぎ時のぬるつき改善の両者を満足する液体洗浄剤に関する。

#### < (a) 成分 >

本発明の (a) 成分は炭素数 10 ～ 18 の炭化水素基を有する陰イオン界面活性剤であり、好ましい具体例としては炭素数 10 ～ 15 のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸又はその塩、炭素数 10 ～ 16 のモノアルキル硫酸エステル塩、炭素数 10 ～ 16 のアルキル基を有し炭素数 2 又は 3 のオキシアルキレン基が平均 1.0 ～ 4.0 モル付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 8 ～ 16 の  $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸（炭素数 8 ～ 16）低級アルキル（炭素数 1 ～ 3）エステル塩を挙げることができる。塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、アルカノールアミン塩が挙げられ、特に粘度の点からナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩が好ましい。

本発明では特に炭素数 10 ～ 14 のアルキル基を有し炭素数 2 又は 3 のオキシアルキレン基、好ましくはオキシエチレン基が平均 1.0 ～ 3.0 モル、特に好ましくは 1.5 ～ 3.0 モル付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、好ましくはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩又はマグネシウム塩を用いることが洗浄効果の点から好ましく、また、高濃度の陰イオン界面活性剤を含有する組成物の低温あるいは高温における貯蔵安定性を改善できるため好ましい。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を用いる場合、直鎖 1-アルケンをヒドロホルミル化して得られたアルコールを原料にして製造された分岐鎖 1 級アルキル基を有するポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好適である。ここで、ヒドロホルミル化とは鉄、コバルトあるいはニッケル等のカルボニル錯体を触媒として用い直鎖 1-アルケンに一酸化炭素を付加させてアルコールを得る方法であり、直鎖アルキル基とメチル分岐アルキル基を含有するアルコールが得られる。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩はこのようなアルコールにさらにアルキレンオキシド、好ましくはプロピレンオキシド（以下、POと表記する）あるいはエチレンオキシド（以下、EOと表記する）、より好ましくはEOを付加させ、さらに三酸化イオウあるいはクロルスルホン酸でスルホン化し、アルカリ剤で中和して得ることができる。平均付加モル数は、好ましくは 1.0～3.0、より好ましくは 1.5～3.0、特に好ましくは 1.5～2.5 が洗浄効果の点から好ましい。中和に用いるアルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウムが好ましく、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムである。このようにして得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩は分岐鎖アルキル基を含むものであり、全ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩に対するポリオキシアルキレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステル塩の質量比は 5～80 質量%、更に 10～70 質量%が優れた洗浄効果を達成するために好ましい。

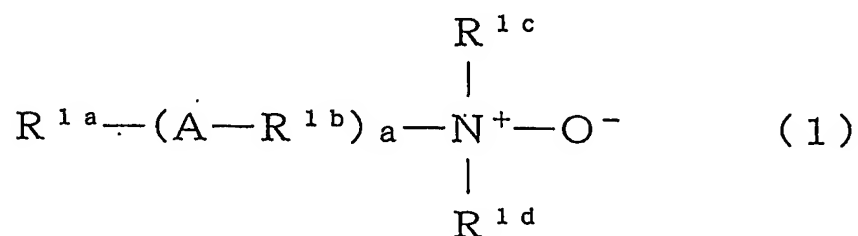
特にポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を組成物中 10 質量%を超えて配合する場合、特には 15～40 質量%の濃度で配合する場合は、



ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩のアルキル基は前記分岐率の条件を満たすことが好ましい。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩自体は他の界面活性剤よりもぬるつき感の少ない性質を示すが、アミノオキサイド型界面活性剤との併用によるぬるつき感の上昇とともに、高濃度化による増粘やゲル化によって被洗浄表面に残留しやすくなることからのぬるつき感が懸念される。この問題は、前記分岐鎖を有する化合物を選択することにより低減される。

#### < (b) 成分 >

本発明の (b) 成分は炭素数 10 ～ 18 の炭化水素基を有するアミノオキサイド型界面活性剤であり、より具体的には下記一般式 (1) の化合物が好ましい。



〔式中、 $\text{R}^{1a}$ は炭素数 8 ～ 18 のアルキル基又はアルケニル基であり、 $\text{R}^{1b}$ は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基であり、A は  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$  から選ばれる基である。a は 0 又は 1 の数であり、 $\text{R}^{1c}$ 、 $\text{R}^{1d}$  は、それぞれ炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。〕

一般式 (1) において、 $\text{R}^{1a}$  は、好ましくは炭素数 10 ～ 16、より好ましくは 10 ～ 14 のアルキル基又はアルケニル基であり、特に好ましくはラウリル基 (又

はラウリン酸残基) 及び/又はミリスチル基 (又はミリスチン酸残基) である。Aは、好ましくは $-COO-$ 又は $-CONH-$ であり、より好ましくは $-CONH-$ である。R<sup>1b</sup>の炭素数は、好ましくは2又は3であり、R<sup>1c</sup>、R<sup>1d</sup>は、好ましくはメチル基である。

本発明ではR<sup>1a</sup>は単独のアルキル (又はアルケニル) 鎖長でもよく、異なるアルキル (又はアルケニル) 鎖長を有する混合アルキル基 (又はアルケニル基) であってもよい。後者の場合には、ヤシ油、パーム核油から選ばれる植物油から誘導される混合アルキル (又はアルケニル) 鎖長を有するものが好適である。具体的にはラウリル基 (又はラウリン酸残基) /ミリスチル基 (又はミリスチン酸残基) のモル比が95/5~20/80、好ましくは90/10~30/70であることが洗浄効果、及び泡立ち性の点から好ましい。

#### < (c) 成分 >

本発明の (c-1) 成分は2-エチルヘキシルモノグリセリルエーテルである。該グリセリルエーテルは2-エチルヘキサノールとエピハロヒドリンやグリシドール等のエポキシ化合物をBF<sub>3</sub>等の酸触媒、あるいはアルミニウム触媒を用いて反応させて製造する方法が一般的であり、JP-A 2001-49291に記載されているように複数の生成物を含む混合物である。具体的には、2-エチルヘキシルモノグリセリルエーテルとして、エポキシ化合物の1位に2-エチルヘキサノールが付加した化合物 (3-(2-エチルヘキシルオキシ)-1, 2-プロパンジオール、以下 (c1) という) やエポキシ化合物の2位に付加した化合物 (2-(2-エチルヘキシルオキシ)-1, 3-プロパンジオール、以下 (c2) という) が挙げられる。また、副生成物として、(c1) 又は (c2) にさらにエポキシ化合物が付加した多付加化合物 (以下 (c3) という) が挙げられる。

本発明では（c 3）成分の含有量が（c - 1）成分中に30質量%以下、好ましくは10質量%以下、特に好ましくは1質量%以下の2-エチルヘキシルモノグリセリルエーテルを用いることが好適である。

#### <（c - 2）成分>

本発明の（c - 2）成分は、一般式（5）で表される化合物である。式中、 $R^{1a}$ は2-エチルヘキシル基であり、 $R^{1b}$ は炭素数2～4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、特に好ましくはエチレン基であり、 $a$ は平均値2～5の数を示す。

一般式（5）の化合物は、2-エチルヘキサノールとアルキレンオキシド、好ましくはプロピレンオキシド及び／又はエチレンオキシド、特にエチレンオキシドをアルコール／アルキレンオキシドのモル比が1／2～1／5になるように反応させて得られるもので、未反応の2-エチルヘキサノールを含んでもよい、 $a$ が0～10程度（平均値で2～5）の化合物の混合物である。

（c - 2）成分は、一般式（5）の化合物と共に、合成時に生じる未反応アルコール（2-エチルヘキサノール）を含有していても良いが、含有量は少ない方が本発明の効果を得る上で好ましい。

（c - 2）成分が一般式（5）の化合物と未反応アルコールとの混合物であるとき、（c - 2）成分中の未反応アルコール（2-エチルヘキサノール）の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下であり、未反応アルコールを含む $a$ の平均値が2～5であるものが好適である。

また、（c - 2）成分は、一般式（5）の化合物を上記方法で合成後、更に蒸留等の操作を行って、未反応アルコール（ $a = 0$ の化合物）及び／又は $a > 5$ の

化合物を除去したものを用いても良い。

a の平均値は  $^1\text{H-NMR}$  を用い、2-エチルヘキシル基の  $\alpha$  位のプロトンとオキシエチレン基のプロトンとの積分値で容易に求めることができる。

< (c-3) 成分 >

本発明の (c-3) 成分は、一般式 (6) で表される化合物である。式中、 $R^{1a}$  は 2-エチルヘキシル基、イソノニル基、イソデシル基から選ばれる基であり、特に 2-エチルヘキシル基が好ましい。 $R^{1b}$  は炭素数 2~4 のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、特にエチレン基であり、G は還元糖に由来する残基、a は平均値 0~6、好ましくは 0~3、特に好ましくは 0 であり、b は平均値 1~5、好ましくは 1~3、特に好ましくは 1~2 を示す。

G は還元糖に由来する残基であり、原料の還元糖としては、アルドースとケトースの何れであっても良く、また、炭素数が 3~6 個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースでも良い。アルドースとしては、アピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができ、ケトースとしてはフラクトースを挙げることができる。

これらの中でも特に炭素数 5 又は 6 のアルドペントース又はアルドヘキソースが好ましく、中でもグルコースがより好ましい。G の還元糖としては上記単糖類が好ましいが、これら単糖が 2~5 個、好ましくは 2 又は 3 個縮合したオリゴ糖を用いても差し支えない。更には単糖とオリゴ糖が混合したものでもよく、この場合には平均縮合度は 1~5、好ましくは 1~3、より好ましくは 1~2 が好適であり、1~1.5 がさらにより好ましい。

一般式 (6) の化合物において、a が 0 の化合物は、2-エチルヘキサノール、

イソノナノール、イソデカノールと上記還元糖とを酸触媒を用い、アセタール化反応又はケタール化反応により容易に合成することができる。また、 $a$ が0ではない化合物は、2-エチルヘキサノール、イソノナノール、イソデカノールにアルキレンオキシドを付加させることで得られる $R^{1a}-(OR^{1b})_a-OH$ と還元糖とを酸触媒を用いて、アセタール化反応又はケタール化反応により容易に合成することができる。アセタール化反応を適用する場合、ヘミアセタール構造であっても良く、通常のアセタール構造であっても良い。

なお、2-エチルヘキサノールはn-ブチルアルデヒドをアルドール縮合させた後、水素化して得ることができる。イソノナノールはジイソブチレンをオキシ法でヒドロホルミル化した後、水素化して得られ、代表的な構造としては3,5,5-トリメチルヘキサノールである。また、イソデカノールはノネンをオキシ法でヒドロホルミル化した後、水素化して得られるもので、アルキル鎖の各位置にメチル分岐を有する多くの異性体の混合物であり、代表的な構造としては8-メチル-1-ノナノールである。

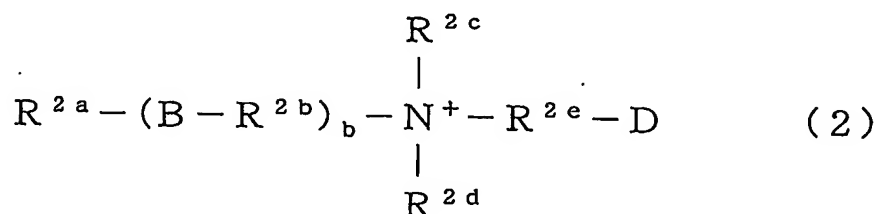
#### <その他の成分>

本発明では、陰イオン界面活性剤の乳化力を向上させ、洗浄効果を強化するためマグネシウム〔以下、(e)成分という〕を配合することが好ましく、マグネシウムは塩又は遊離したイオンとして系中に存在するものであり、(a)成分の対イオンとして配合してもよく、また水溶性のマグネシウム化合物として配合することができる。水溶性マグネシウム化合物としては、化学便覧基礎編II(改定3版) 166頁 表8.42、及び190頁 表8.47に記載のマグネシウム化合物において20℃における水への溶解度が1g/100g以上、好ましくは10g/100g以上の化合物が好適である。これらの中でも本発明では、硫

酸マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウムがより好適である。

本発明では洗浄力を強化するため（a）成分及び（b）成分以外の界面活性剤〔以下、（f）成分という〕を含有することが好ましく、特に（b）成分以外の両性界面活性剤及び非イオン界面活性剤から選ばれる化合物が好適である。

両性界面活性剤としては下記一般式（2）の化合物〔以下、（f-1）成分という〕が好ましい。

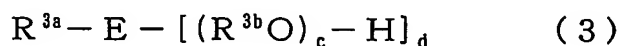


〔式中、 $R^{2a}$ は炭素数9～23のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{2b}$ は炭素数1～6のアルキレン基である。Bは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ から選ばれる基であり、bは0又は1の数である。 $R^{2c}$ 、 $R^{2d}$ は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、 $R^{2e}$ はヒドロキシ基で置換していてもよい炭素数1～5のアルキレン基である。Dは $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-COO^-$ から選ばれる基である。〕

一般式（2）において、 $R^{2a}$ は、好ましくは炭素数9～15、特に9～13のアルキル基であり、 $R^{2b}$ は、好ましくは炭素数2又は3のアルキレン基である。Bは $-CONH-$ が好ましく、bは0又は1が好適である。 $R^{2c}$ 、 $R^{2d}$ はメチル基、又はヒドロキシエチル基が好ましい。Dは $-SO_3^-$ 、又は $-COO^-$ が好ましく、D

が $-\text{SO}_3^-$ の場合には $\text{R}^{2e}$ は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ が好ましく、 $\text{D}$ が $-\text{COO}^-$ の場合には $\text{R}^{2e}$ はメチレン基が好ましい。

非イオン界面活性剤〔以下、 $(f-2)$ 成分という〕としては下記一般式(3)の化合物及び一般式(4)の化合物から選ばれる化合物が好適である。



〔式中、 $\text{R}^{3a}$ は、炭素数7～18のアルキル基又はアルケニル基であり、 $\text{R}^{3b}$ は炭素数2又は3のアルキレン基である。 $c$ は2～100の数を示す。 $\text{E}$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CON}-$ 又は $-\text{N}-$ であり、 $\text{E}$ が $-\text{O}-$ の場合は $d$ は1であり、 $\text{E}$ が $-\text{CON}-$ 又は $-\text{N}-$ の場合は $d$ は2である。〕

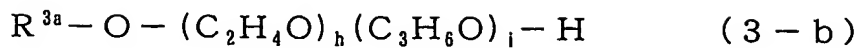


〔式中、 $\text{R}^{4a}$ は直鎖の炭素数8～16、好ましくは10～16、より好ましくは10～14のアルキル基、 $\text{R}^{4b}$ は炭素数2～4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、特にエチレン基であり、 $\text{G}$ は還元糖に由来する残基、 $e$ は平均値0～6、好ましくは0～3、より好ましくは0の数であり、 $f$ は平均値1～10、好ましくは1～5、より好ましくは1～2の数を示す。〕

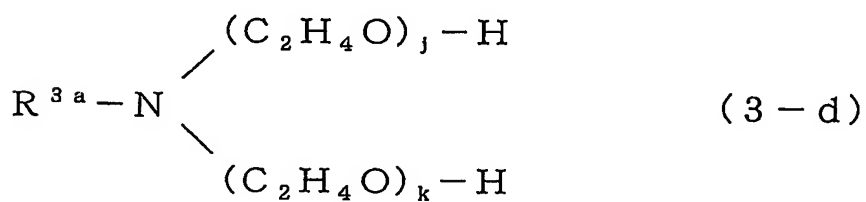
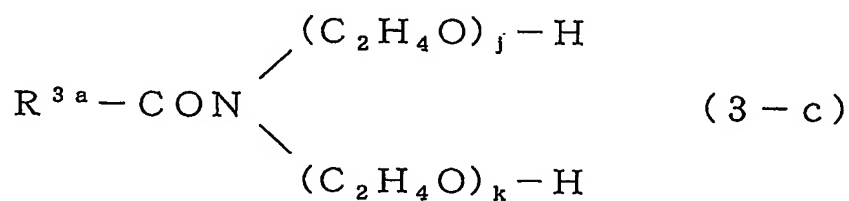
一般式(3)の化合物の具体例として以下の化合物を挙げることができる。



〔式中、 $R^{3a}$ は前記の意味を示す。 $g$ は2～100の数である。〕



〔式中、 $R^{3a}$ は前記の意味を示す。 $h$ 及び $i$ はそれぞれ独立に2～70の数であり、エチレンオキシドとプロピレンオキシドはランダムあるいはブロック付加体であってもよい。〕



〔式中、 $R^{3a}$ は前記の意味を示す。

$j$  及び  $k$  の合計は3～70の数である。〕

〔 $j$  及び  $k$  の合計は3～150の数でもよい。〕



一般式（４）においてGは還元糖に由来する残基であり、原料の還元糖としては、アルドースとケトースの何れであっても良く、また、炭素数が３～６個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースを挙げることができる。アルドースとして具体的にはアピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができ、ケトースとしてはフラクトースを挙げることができる。本発明ではこれらの中でも特に炭素数５又は６のアルドペントースあるいはアルドヘキソースが好ましく、中でもグルコースがより好ましい。

一般式（４）の化合物は上記還元糖と $R^{4a}-(OR^{4b})_n-OH$ とを酸触媒を用いてアセタール化反応又はケタール化反応することで容易に合成することができる。また、アセタール化反応の場合、ヘミアセタール構造であっても良く、通常のアセタール構造であっても良い。

本発明の（f）成分としては、特に一般式（２）の化合物、及び一般式（４）の化合物から選ばれる１種以上が泡立ちを改善し、しかも洗浄効果を強化できるように好ましい。

本発明の液体洗浄剤組成物は、貯蔵安定性を向上させるためハイドロトロブ剤〔以下、（g）成分という〕を含有することが好ましい。ハイドロトロブ剤としてはトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸及びこれらのナトリウム、カリウムあるいはマグネシウム塩が良好であり、特にp-トルエンスルホン酸が良好である。

本発明では貯蔵安定性を改善するため、及び粘度調節剤として（c）成分以外の溶剤〔以下、（h）成分という〕を含有することができる。溶剤の具体的例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレ

ングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルから選ばれる水溶性有機溶媒が好ましい。

本発明の組成物には、ゲル化防止のための重合体、例えば特表平 1 1 - 5 1 3 0 6 7 号公報に記載されているゲル化防止重合体〔以下、(i)成分という〕、とりわけポリアルキレングリコールを配合することが粘度調節及び貯蔵安定性の点から好ましい。ゲル化防止としてのポリアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチングリコールを標準としたときのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって求められた重量平均分子量が 2 0 0 ~ 3 0 0 0 のポリプロピレングリコール、及びポリエチレングリコールが挙げられる。

#### < (c - 1) を含む液体洗浄剤組成物 >

本発明の液体洗浄剤組成物は (a) 成分を 5 ~ 5 0 質量%、好ましくは 1 0 ~ 4 5 質量%、より好ましくは 1 0 ~ 4 0 質量%含有することが洗浄効果の点から好ましい。(b) 成分を 1 ~ 1 5 質量%、好ましくは 1 ~ 1 0 質量%、より好ましくは 2 ~ 1 0 質量%含有することが好ましい。また、(a) 成分 / (b) 成分の質量比は、2 0 / 1 ~ 1 / 1、更に 1 0 / 1 ~ 1 / 1、特に 5 / 1 ~ 1 / 1 が洗浄力及び泡立ち性の点から好適である。さらに、(c - 1) 成分を 0. 1 ~ 1 0 質量%、好ましくは 0. 3 ~ 7 質量%、より好ましくは 0. 5 ~ 5 質量%含有することが好ましい。特には、〔(a) 成分 + (b) 成分〕 / (c - 1) 成分の質量比が好ましくは 2 0 0 ~ 1、より好ましくは 1 0 0 ~ 1. 5、さらにより好ましくは 2 0 ~ 1 である。(c - 1) 成分がこのような範囲に満たない場合には食器洗浄時のヌルつきを抑制することができず、このような範囲を超える泡立ち性を抑制する傾向にあるため好ましくない。

本発明の（e）成分は任意ではあるが、（a）成分との相互作用により高い洗浄効果を得ることができ、さらに（c-1）成分と併用することでヌルつきをより低減化することができるため含有することが好ましい。本発明では（e）成分をマグネシウムとして0.01～2質量%、更に0.05～1質量%、また0.1～1質量%含有することが好ましい。また、（a）成分／（e）成分（マグネシウムとして）のモル比が300／1～1／1、更に100／1～1／1、50／1～2／1であることが好ましい。

<（c-2）または（c-3）を含む液体洗浄剤組成物>

本発明の組成物における各成分の含有量は、以下のとおりである。

（c-2）または（c-3）成分は、0.1～10質量%、好ましくは0.3～7質量%、より好ましくは0.5～5質量%含有する。

（a）成分は、5～50質量%、好ましくは10～45質量%、より好ましくは10～40質量%含有することが、洗浄効果の点から好ましい。

（b）成分は、1～15質量%、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～10質量%含有する。

（a）及び（b）成分は、（a）成分／（b）成分の含有量の質量比が、20／1～1／1、更に10／1～1／1、特に5／1～1／1の範囲であることが、洗浄力及び泡立ち性の点から好適である。

（c-2）または（c-3）、（a）及び（b）成分は、〔（a）成分＋（b）成分〕／〔（c-2）または（c-3）〕成分の質量比が、好ましくは200／1～1／1、より好ましくは100／1～1.5／1、より好ましくは20／1～2／1の範囲である。（c-2）または（c-3）、（a）及び（b）成分の質量比が前記範囲を満たさない場合、食器洗浄時のぬるつきを抑制することがで

きず、泡立ち性が抑制される傾向にあるため好ましくない。

本発明では（f）成分は洗浄効果の増強、及び貯蔵安定性を改善するために含有することが好ましく、特に一般式（2）の化合物、及び一般式（4）の化合物は泡立ち性を改善することができる。しかしながら、多量配合は食器洗浄時のぬるつきを助長し、（c）成分の効果を減じる傾向にある。このために組成物中の（f）成分の比率は、0.1～20質量%、更に0.5～15質量%、特に1.0～15質量%が好適である。

なお、本発明の効果が顕著に得られる要件として、〔（a）成分＋（b）成分＋（c）成分〕／〔（a）成分＋（b）成分＋（c）成分＋（f）成分〕の質量比は0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましく、0.7以上が更に好ましく、洗浄力向上の観点からも前記質量比を満たすことが望ましい。

本発明の（g）成分は、貯蔵安定性の点から含有させることが好ましく、組成物中に0.1～10質量%、更に0.5～10質量%、特に1～6質量%が好適である。

本発明の（h）成分及び（i）成分は、貯蔵安定性の向上の点で含有させることが好ましく、また粘度調節剤としても有効である。（h）成分は、組成物中に1～20質量%、更に3～20質量%、特に5～15質量%、（i）成分は、組成物中に0.05～10質量%、更に0.05～5質量%、特に0.1～3質量%が好適である。

本発明の組成物は、上記成分を（d）成分である水に溶解又は分散させた液状の形態であり、水の含有量は貯蔵安定性の点から好ましくは20～60質量%、更に好ましくは30～60質量%、より好ましくは40～60質量%、特に好ましくは45～55質量%である。また、該組成物の20℃におけるpHを6～8、

好ましくは6.5～7.5にすることが貯蔵安定性や皮膚への安全性の点から好ましい。pH調整剤としては塩酸や硫酸など無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸などの酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン塩など、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤を、単独もしくは複合して用いることが好ましく、特に塩酸、硫酸、クエン酸から選ばれる酸と水酸化ナトリウムや水酸化カリウムから選ばれるアルカリ剤を用いることが好ましい。いずれの化合物も、粘度特性に対し大きな影響のない範囲で配合される。

本発明の組成物は使い勝手の点から20℃における粘度を好ましくは10～1000mPa・s、より好ましくは30～700mPa・s、特に好ましくは50～500mPa・sである。このような粘度には、例えば上記(g)成分、(h)成分、(i)成分などを用いて調整する。

本発明でいう粘度は以下のようにして測定する。まずTOKIMEC, INC製B型粘度計モデルBMに、ローター番号No. 3のローターを備え付けたものを準備する。試料をトルビーカーに充填し20℃の恒温槽内にて20℃に調整する。恒温に調整された試料を粘度計にセットする。ローターの回転数を30r/mに設定し、回転を始めてから60秒後の粘度を本発明の粘度とする。

その他の成分としては、粘度特性に影響のない限り、通常液体洗浄剤に配合されている成分を配合することができる。例えば、香料成分、除菌成分、防腐剤、濁り剤、着色剤が挙げられる。

本発明の液体洗浄剤組成物は、食器、調理器具の洗浄、台所回りの洗浄など、硬質表面用（特に台所用）の液体洗浄剤組成物として好適である。

本発明の組成物は、一般的な手洗い用の液体洗浄剤の洗浄方法に用いることができる。具体的には水に希釈した水溶液を洗浄液として用いる方法やスポンジなどに直接染み込ませる方法が挙げられる。本発明では特に組成物をスポンジなどの可撓性材料（好ましくは水を含む）に染み込ませ、直接食器や調理用器具に接触させて（擦って）洗浄する方法に適切である。この洗浄方法を実施することにより、洗浄時において食器等の硬質表面のぬるつきを抑制し、濯ぎ時においてぬるつきを速やかに洗い流すことができる。この効果は（c）成分を含有することによる特有の効果であり、（c）成分の類似化合物を用いても同様の効果を得ることはできない。

本発明の液体洗浄剤組成物によれば、泡立ち及び洗浄性が良く、洗浄時には食器や調理器具等の硬質表面のぬるつきが少なく、濯ぎ時にはぬるつきが速やかに除かれる。

#### 実施例

以下の実施例は本発明の実施態様を示す。実施例は例を示すのみであって、本発明を減縮するものではない。

表1、3、5に示す成分を用いて液体洗浄剤組成物を調製した。これら組成物の泡立ち性、感触、洗浄力を下記の方法で評価した。結果を表1、3、5に示す。

次に、表2、4、6に本発明の液体洗浄剤組成物を台所用（食器や調理器具等の硬質表面用）として適用する場合の配合例を示す。

#### <泡立ち性の測定>

市販の新品スポンジ（可撓性吸収体、キクロン）を水道水でもみ洗いし、水道水の含有量が15gになるまで絞る。表1、3、5の組成物の1質量%水溶液3

0 g をスポンジに染み込ませ陶器皿上に置く。スポンジと同じ大きさのプラスチックプレートを用いて皿上のスポンジを手で2回圧縮する。スポンジから出た泡をメスシリンダーに回収し泡の体積 (m l) を測定する。

#### < 感 触 評 価 >

サラダ油に0.1質量%の色素 (スダンレッド) を均一に混ぜ込んだモデル油汚れ1 g を陶器皿に均一に塗り広げたものをモデル汚染食器とした。

市販の新品スポンジ (可撓性吸収体、キクロン) を水道水でもみ洗いし、水道水の含有量が15 g になるまで絞った後、表1、3、5の組成物1 g と水道水30 g を染み込ませる。モデル汚染食器上で上記スポンジを2～3回手でもみ泡立たせた後、モデル汚染食器5枚を擦り洗いし、洗っている最中のぬるつきを下記基準で官能評価を行った。

次に、擦り洗いしたモデル汚染食器を水道水で濯ぎ、濯いでいる最中のぬるつきのとれやすさ (ぬるつきがなくなるまでに要した時間の相対評価) を下記基準で官能評価した。

#### [ 洗 浄 時 の ぬ る つ き の 基 準 ]

あまりぬるつかない：○

ややぬるつく：△

非常にぬるつく：×

#### [ す す ぎ 時 の ぬ る つ き の と れ や す さ の 基 準 ]

すぐにぬるつきがとれる：○

ぬるつきがとれるまでにやや時間がかかる：△

ぬるつきがとれるまでに時間がかかる：×

#### < 洗 浄 力 試 験 >

サラダ油に 0.1 質量%の色素（スタンレッド）を均一に混ぜ込んだモデル油汚れ 1 g をポリプロピレン製の皿に均一に塗り広げたものをモデル汚染食器とした。

市販の新品スポンジ（可撓性吸収体、キクロン）を水道水でもみ洗いし、水道水の含有量が 15 g になるまで絞った後、表 1、3、5 の組成物 1 g と水道水 30 g を染み込ませる。モデル汚染食器上で上記スポンジを 2 ～ 3 回手でもみ泡立たせた後、モデル汚染食器を擦り洗いし、洗浄（食器に付着した色が消えることにより確認）できた皿の枚数を求めた。



表 1

			本発明品	比較品					
			1	1	2	3	4	5	6
液体洗浄剤組成物	組成（質量％）	(a) ES－I	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
		(b) AO－I	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		(c) GE－2EH	3.0	－	－	－	－	－	－
		GE－C5	－	－	3.0	－	－	－	－
		GE－isoC5	－	－	－	3.0	－	－	－
		GE－C8	－	－	－	－	3.0	－	－
		GE－C10	－	－	－	－	－	3.0	－
		GE－isoC10	－	－	－	－	－	－	3.0
		(e) 塩化マグネシウム・6水塩 <sup>(注)</sup>	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)
		(f) ニオンII	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		(g) p－TS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		(h) エタノール	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
			PG	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		(d) イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
		合計			100	100	100	100	100
pH(20℃)			6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
泡立ち性(ml)			110	100	85	85	95	120	90
洗浄時のぬるつき			○	△	△	△	△	×	×
すすぎ時のぬるつきのとれやすさ			○	×	×	×	△	×	×
洗浄力(枚)			14	10	11	11	10	11	13

(注) カッコ内の数字はマグネシウムとしての組成物中の濃度(質量%)である。

表 2

				配合例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
液体洗淨剤組成物	組成（質量％）	(a)	ES-I	29.0	29.0	26.0	29.0	29.0	26.0		
			ES-II							15.0	
			ES-III								17.0
		(b)	AO-I	5.0	5.0	8.0	5.0	3.5	8.0	5.0	7.5
			AO-II					1.5		0.3	
		(c)	GE-2EH	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0
		(e)	塩化マグネシウム・6水塩 <sup>(注)</sup>	3.5 (0.42)			3.5 (0.42)	3.5 (0.42)			
		(f)	ノニオン-I	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	3.0
			ノニオン-II	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	5.0	7.0
			スルホヘタイン				3.0		3.0	4.0	3.0
		(g)	p-TS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0
		(h)	エタノール	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0	5.0	6.5	5.0
			PG	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		3.0	2.0
			防腐剤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
			香料	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.30	0.35
		(d)	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
			合計	100	100	100	100	100	100	100	100
			pH(20°C)	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6

(注) カッコ内の数字はマグネシウムとしての組成物中の濃度（質量％）である。

(注) 表中の記号は以下のものを表す。

- ・ E S - I : ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム〔原料アルコールは、1-デセン及び1-ドデセン50/50(質量比)を原料にヒドロホルミル化して得られたアルコールである。このアルコールにEOを平均2モル付加させた後、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した。全ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム中の全ポリオキシエチレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステルナトリウムの割合は42質量%であった。〕
- ・ E S - II : ポリオキシエチレンココナッツアルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム (EO平均付加モル数2モル)
- ・ E S - III : ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルアンモニウム (EO平均付加モル数4モル)
- ・ A O - I : N-ラウリル-N, N-ジメチルアミンオキシド
- ・ A O - II : N-ラウリン酸アミドプロピル-N, N-ジメチルアミンオキシド
- ・ G E - 2 E H : 2-エチルヘキシルモノグリセリルエーテル (モノグリセリルエーテル98質量%、(c3)の含有量2質量%)
- ・ G E - C 5 : n-ペンチルモノグリセリルエーテル (モノグリセリルエーテル92質量%、異性体及び多量体の合計8質量%)
- ・ G E - iso C 5 : イソアミルモノグリセリルエーテル (モノグリセリルエーテル95質量%、異性体及び多量体の合計5質量%)
- ・ G E - C 8 : n-オクチルモノグリセリルエーテル (モノグリセリルエーテル98質量%、異性体及び多量体の合計2質量%)
- ・ G E - C 1 0 : n-デシルモノグリセリルエーテル (モノグリセリルエーテル

9 6 質量%、異性体及び多量体の合計 4 質量%)

・ G E - i s o C 1 0 : イソデシルモノグリセリルエーテル (モノグリセリルエーテル 9 4 質量%、異性体及び多量体の合計 6 質量%)

・ ノニオン - I : 炭素数 1 2、1 3 混合アルキル 2 級アルコールに、E O を平均 7 モル付加させたもの (ソフタノール 7 0 H、日本触媒株式会社製)

・ ノニオン - II : アルキル基の組成が炭素数 1 2 / 炭素数 1 4 = 6 0 / 4 0 (モル比) 混合アルキルで、グルコシド平均縮合度 1 . 5 のアルキルグルコシド

・ スルホベタイン : N - ラウリル - N , N - ジメチル - N - ( 2 - ヒドロキシ - 1 - スルホプロピル ) アンモニウムスルホベタイン

p - T S : p - トルエンスルホン酸ナトリウム

・ P G : プロピレングリコール

・ 防腐剤 : プロキセル B D N (アビシア株式会社製)

・ p H : 1 N - 硫酸水溶液又は 1 N - 水酸化ナトリウムを用いて調整した。

表 3

	配合成分(質量%)	本発明品	比較品			
		21	21	22	23	24
液体洗淨剤組成物	(a)ES-1	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
	(b)AO-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(c-2)2EH-AO4	3.0	—	—	—	—
	2EH-AO6	—	—	3.0	—	—
	C6-AO	—	—	—	3.0	—
	C8-AO	—	—	—	—	3.0
	(e)塩化マグネシウム・6水塩(注)	3.5(0.42)	3.5(0.42)	3.5(0.42)	3.5(0.42)	3.5(0.42)
	(g)p-TS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	(h)エタノール	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	(h)PG	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(d)イオン交換水及びpH調節剤	残部	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100	100
	pH(20°C)	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
評価結果	泡立ち性(ml)	120	100	100	90	110
	洗淨時のぬるつき	○	△	△	△	△
	すすぎ時のぬるつきのとれやすさ	○	×	△	×	△
	洗淨力(枚)	10	10	8	7	9

(注) カッコ内の数字は、マグネシウムとしての組成物中の濃度(質量%)である。

表 3 の本発明品と比較品 2 1 との対比から明らかなとおり、(c-2) 成分を含有することにより、比較品 2 1 と同等以上の泡立ち性及び洗浄力が得られており、洗浄時のぬるつきも少なく、濯ぎ時には速やかにぬるつきが除かれている。

更に表 3 の本発明品と比較品 2 2 ~ 2 4 との対比から明らかなとおり、(c-2) 成分である一般式 (5) の化合物と類似構造の化合物を用いた場合でも、本願発明と同等の効果を得ることはできない。

表 4

	配合成分(質量%)		配 合 例							
			21	22	23	24	25	26	27	28
液体洗 浄剤組 成物	(a)	ES-I	27.0	29.0	27.0	27.0	27.0	23.0	—	—
		ES-II	—	—	—	—	—	—	15.0	—
		ES-III	—	—	—	—	—	—	—	17.0
	(b)	AO-I	5.0	3.5	5.0	4.5	4.0	3.0	7.0	8.0
		AO-II	—	1.5	—	—	—	1.0	0.3	0.3
	(c-2)	2EH-AO4	3.0	4.0	2.5	—	—	7.0	2.0	1.0
		2EH-AO2	—	—	—	3.0	—	—	—	—
		2EH-AO5	—	—	—	—	3.0	—	—	—
	(e)	塩化マグネシウム・ 6水塩(注)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	2.5 (0.30)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	2.0 (0.24)	—	—
	(f)	ノニオン-I	3.0	6.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.5	3.5
		スルホペタイン	—	—	1.0	—	—	0.5	3.5	4.0
	(g)	p-TS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0
	(h)	エタノール	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0	6.5
		PG	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—
	その他	防腐剤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		香料	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3	0.3
	(d)	イオン交換水及 びpH調節剤	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計			100	100	100	100	100	100	100
	pH(20℃)			6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.7	6.8

(注) かつこ内の数字は、マグネシウムとしての組成物中の濃度(質量%)で

(注) 表中の記号は以下のものを表す。

- ・ 2EH-AO2 : 2-エチルヘキシルアルコールにエチレンオキシドを平均 2 モル付加させた化合物 (2-エチルヘキシルアルコールの含有量 1 質量% 以下)
- ・ 2EH-AO4 : 2-エチルヘキシルアルコールにエチレンオキシドを平均 4 モル付加させた化合物 (2-エチルヘキシルアルコールの含有量 1 質量% 以下)
- ・ 2EH-AO5 : 2-エチルヘキシルアルコールにエチレンオキシドを平均 5 モル付加させた化合物 (2-エチルヘキシルアルコールの含有量 1 質量% 以下)
- ・ 2EH-AO6 : 2-エチルヘキシルアルコールにエチレンオキシドを平均 6 モル付加させた化合物 (2-エチルヘキシルアルコールの含有量 1 質量% 以下)
- ・ C6-AO4 : n-ヘキシルアルコールにエチレンオキシドを平均 4 モル付加させた化合物
- ・ C8-AO4 : n-オクチルアルコールにエチレンオキシドを平均 4 モル付加させた化合物
- ・ ES-I : ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム〔原料アルコールは、1-デセン及び1-ドデセン 50/50 (質量比) を原料にヒドロホルミル化して得られたアルコールである。このアルコールにEOを平均 2 モル付加させた後、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した。全ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム中の全ポリオキシエチレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステルナトリウムの割合は 42 質量% であった。〕
- ・ ES-II : ポリオキシエチレンココナッツアルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム (EO 平均付加モル数 2 モル)
- ・ ES-III : ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルアンモニウム



(EO平均付加モル数 4 モル)

- ・ AO-I : N-ラウリル-N, N-ジメチルアミノオキシド
- ・ AO-II : N-ラウリン酸アミドプロピル-N, N-ジメチルアミノオキシド
- ・ ノニオン-I : 炭素数 12、13 混合アルキル 2 級アルコールに、EO を平均 7 モル付加させたもの (ソフタノール 70 H、日本触媒株式会社製)
- ・ スルホベタイン : N-ラウリル-N, N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシー 1-スルホプロピル) アンモニウムスルホベタイン
- ・ p-TS : p-トルエンスルホン酸ナトリウム
- ・ PG : プロピレングリコール
- ・ 防腐剤 : プロキセル BDN (アビシア株式会社製)
- ・ pH : 1 N-硫酸水溶液又は 1 N-水酸化ナトリウムの pH 調整剤を用いて調整した。

表5

	配合成分(質量%)	本発明品	比較品			
		31	21	32	33	34
液体洗淨剤組成物	(a)ES-1	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
	(b)AO-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(c-3)AG-2EH	3.0	—	—	—	—
	AG-C6	—	—	3.0	—	—
	AG-C8	—	—	—	3.0	—
	AG-C10	—	—	—	—	3.0
	(e)塩化マグネシウム・6水塩(注)	3.5(0.42)	3.5(0.42)	3.5(0.42)	3.5(0.42)	3.5(0.42)
	(g)p-TS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	(h)エタノール	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	(h)PG	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(d)イオン交換水及びpH調節剤	残部	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100	100
	pH(20℃)	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
評価結果	泡立ち性(ml)	110	100	90	110	105
	洗淨時のぬるつき	○	△	△	△	△
	すすぎ時のぬるつきのとれやすさ	○	×	×	△	△
	洗淨力(枚)	12	10	8	12	10

(注) カッコ内の数字は、マグネシウムとしての組成物中の濃度(質量%)である。

表 5 の本発明品と比較品 2 1 との対比から明らかなとおり、(c-3) 成分を含有することにより、比較品 2 1 よりも優れた泡立ち性及び洗浄力が得られており、洗浄時のぬるつきも少なく、濯ぎ時には速やかにぬるつきが除かれている。

更に表 5 の本発明品と比較品 3 2 ～ 3 4 との対比から明らかなとおり、(c-3) 成分である一般式 (6) の化合物と類似構造の化合物を用いた場合でも、本願発明と同等の効果を得ることはできない。

次に、表 6 に本発明の液体洗浄剤組成物を台所用（食器や調理器具等の硬質表面用）として適用する場合の配合例を示す。

表6

	配合成分(質量%)	配合例							
		31	32	33	34	35	36	37	38
液体洗淨剤組成物	(a) ES-I	27.0	29.0	27.0	27.0	27.0	23.0	—	—
	ES-II	—	—	—	—	—	—	15.0	—
	ES-III	—	—	—	—	—	—	—	17.0
	(b) AO-I	5.0	3.5	5.0	4.5	4.0	3.0	7.0	8.0
	AO-II	—	1.5	—	—	—	1.0	0.3	0.3
	(c-3) AG-2EH	3.0	4.0	2.5	—	—	7.0	2.0	1.0
	AG-iN	—	—	—	3.0	—	—	—	—
	AG-iD	—	—	—	—	3.0	—	—	—
	(e) 塩化マグネシウム・ 6水塩(注)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	2.5 (0.30)	3.5 (0.42)	3.5 (0.42)	2.0 (0.24)	—	—
	(f) ノニオン-I	3.0	6.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.5	3.5
	スルホベタイン	—	—	1	—	—	0.5	3.5	4.0
	(g) p-TS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0
	(h) エタノール	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0	6.5
	PG	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—
	その他 防腐剤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	香料	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3	0.3
	(d) イオン交換水及びpH調節剤	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH(20°C)	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.7	6.8	6.8

(注) カッコ内の数字は、マグネシウムとしての組成物中の濃度(質量%)である。

(注) 表中の記号は以下のものを表す。

- ・ AG-2EH : 2-エチルヘキシルグリコシド (グルコース平均縮合度 1.3 モル)
- ・ AG-iN : イソノニルグリコシド (グルコース平均縮合度 1.5 モル)
- ・ AG-iD : イソデシルグリコシド (グルコース平均縮合度 1.7 モル)
- ・ AG-C6 : n-ヘキシルグリコシド (グルコース平均縮合度 1.3 モル)
- ・ AG-C8 : n-オクチルグリコシド (グルコース平均縮合度 1.3 モル)
- ・ AG-C10 : n-デシルグリコシド (グルコース平均縮合度 1.7 モル)
- ・ ES-I : ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム〔原料アルコールは、1-デセン及び1-ドデセン50/50 (質量比)を原料にヒドロホルミル化して得られたアルコールである。このアルコールにEOを平均2モル付加させた後、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した。全ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム中の全ポリオキシエチレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステルナトリウムの割合は42質量%であった。〕
- ・ ES-II : ポリオキシエチレンココナッツアルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム (EO平均付加モル数2モル)
- ・ ES-III : ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルアンモニウム (EO平均付加モル数4モル)
- ・ AO-I : N-ラウリル-N, N-ジメチルアミンオキシド
- ・ AO-II : N-ラウリン酸アミドプロピル-N, N-ジメチルアミンオキシド
- ・ ノニオン-I : 炭素数12、13混合アルキル2級アルコールに、EOを平均7モル付加させたもの (ソフタノール70H、日本触媒株式会社製)

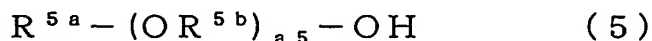
- ・スルホベタイン：N-ラウリル-N, N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシ-1-スルホプロピル)アンモニウムスルホベタイン
- ・p-TS：p-トルエンスルホン酸ナトリウム
- ・PG：プロピレングリコール
- ・防腐剤：プロキセルBDN（アビシア株式会社製）
- ・pH：1N-硫酸水溶液又は1N-水酸化ナトリウムのpH調整剤を用いて調整した。

## 請求の範囲

1. (a) 炭素数10～18の炭化水素基を有する陰イオン界面活性剤を5～50質量%、(b) 炭素数10～18の炭化水素基を有するアミノオキシド型界面活性剤を1～15質量%、下記(c-1)、(c-2)ならびに(c-3)より選ばれた(c)を0.1～10質量%及び(d)水を含有する液体洗浄剤組成物。

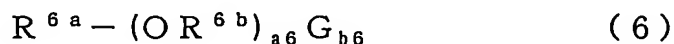
(c-1) 2-エチルヘキシルモノグリセリルエーテル、

(c-2) 下記一般式(5)の化合物、



[式中、 $R^{5a}$ は2-エチルヘキシル基であり、 $R^{5b}$ は炭素数2～4のアルキレン基、 $a5$ は平均値2～5の数を示す。]

(c-3) 下記一般式(6)の化合物、



[式中、 $R^{6a}$ は2-エチルヘキシル、イソノニル、イソデシルから選ばれる基であり、 $R^{6b}$ は炭素数2～4のアルキレン基、Gは還元糖に由来する残基、 $a6$ は平均値0～6の数、 $b6$ は平均値1～5の数を示す。]

2. (a) / (b) 質量比が20 / 1～1 / 1である請求項1記載の液体洗浄剤組成物。

3. 請求項1又は2記載の液体洗浄剤組成物を希釈せずに含浸させた可撓性材料を用いて硬質表面を洗浄する方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000770

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C11D3/20, 1/75, 1/83, 3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D1/00-19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP 2001-19993 A (KAO CORP.), 23 January, 2001 (23.01.01), Abstract; Claim 1; Par. Nos. [0003], [0013], [0015], [0024] to [0025]; synthesis examples 1 to 2, Par. Nos. [0032] to [0033]; table 2; examples 5 to 6, 9 (cited in the specification of the present application) (Family: none)	1-3
Y	EP 1092761 A2 (KAO CORP.), 18 April, 2001 (18.04.01), Abstract; Claim 1; Par. No. [0019]; example 3 & JP 2001-114652 A & US 6417146 B1 & CN 1291637 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 April, 2004 (30.04.04)

Date of mailing of the international search report  
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000770

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-226887 A (NOF CORP.), 14 August, 2002 (14.08.02), Abstract; Claim 1; Par. No. [0021] (cited in the specification of the present application) (Family: none)	1-3
Y	JP 2003-13092 A (TOYO RIKEN KABUSHIKI KAISHA), 15 January, 2003 (15.01.03), Abstract; Claims 1 to 4; Par. Nos. [0008], [0013], [0016] to [0017]; examples 1 to 17 (cited in the specification of the present application) (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-271094 A (LION CORP.), 02 October, 2001 (02.10.01), Abstract; Claims 1, 3; Par. Nos. [0024] to [0025] (cited in the specification of the present application) (Family: none)	1-3
X, Y	JP 5-148494 A (KAO CORP.), 15 June, 1993 (15.06.93), Abstract; Claims 1 to 2, 5 to 7; page 2, left column, lines 46 to 50; Par. No. [0044]; table 3; article 11 of the invention; Par. Nos. [0047], [0055]; table 8; articles 18 to 19 of the invention; (cited in the description of the present application) & US 5389282 A & EP 510870 A2 & AU 1510292 A & AU 648660 A & DE 69226045 T & ES 2118790 T	1-3
Y	JP 10-204483 A (NEOS CO., LTD.), 04 August, 1998 (04.08.98), Abstract; Claim 1; Par. No. [0014] (Family: none)	1-3
Y	JP 8-508033 A (AKZO NOBEL NV.), 27 August, 1996 (27.08.96), Page 4, lines 2 to 25 & WO 94/21655 A1 & CA 2157285 A & DE 69420132 T & DK 690868 T & EP 690868 A1 & ES 2134937 T & FI 954520 A & NO 953645 A & SE 9300955 A & US 5681949 A	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000770

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-508059 A (AKZO NOBEL NV.), 27 August, 1996 (27.08.96), Page 4, lines 2 to 25. & WO 94/21769 A1 & CA 2157301 A & DE 69419740 T & DK 690905 T & EP 690905 A1 & ES 2134936 T & FI 954521 A & NO 953732 A & SE 9300954 A & US 5644041 A	1-3
A	JP 2001-49291 A (KAO CORP.), 20 February, 2001 (20.02.01), Abstract; Claim 1; Par. Nos. [0019] to [0020], [0028] to [0029]; <preparation examples> Par. Nos. [0036], [0037] to [0039]; table 2; examples 1, 3 (cited in the description of the present application) & WO 01/10990 A1 & EP 1119601 A1 & US 6387867 B1 & CN 1319128 T	1-3
A	JP 8-502540 A (HENKEL KGAA), 19 March, 1996 (19.03.96), Abstract; Claim 1 (cited in the description of the present application) & WO 94/10279 A1 & US 5599787 A & DE 4236506 A & EP 666898 A & ES 2100574 T	1-3
A	JP 8-502310 A (HENKEL KGAA), 12 March, 1996 (12.03.96), Abstract; Claims 1 to 4, 8 (cited in the description of the present application) & WO 94/09102 A1 & US 5578560 A & DE 4234487 A & EP 664830 A1 & ES 2096948 T	1-3
A	JP 2000-26889 A (KAO CORP.), 25 January, 2000 (25.01.00), Abstract; Claims 1 to 2, 4; Par. Nos. [0006], [0012] (cited in the description of the present application) (Family: none)	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)).

Int.Cl<sup>1</sup> C11D 3/20, 1/75, 1/83, 3/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C11D 1/00 - 19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y	JP 2001-19993 A (KAO CORPORATION), 2001.01.23, 要約, 請求項1, 段落[0003], [0013], [0015], [0024]-[0025]「合成例1-2」, [0032]-[0033]「表2」「実施例5-6, 9」, (本願明細書中で引用), (ファミリーなし)	1-3
Y	EP 1092761 A2 (KAO CORPORATION), 2001.04.18, 要約, 請求項1, 段落[0019], 実施例3, & JP 2001-114652 A, & US 6417146 B1, & CN 1291637 A	1-3
Y	JP 2002-226887 A (NOF CORPORATION), 2002.08.14, 要約, 請求項1, 段落[0021], (本願明細書中で引用), (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.04.2004

国際調査報告の発送日

01.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 典之

4V

9360

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-13092 A (TOYO RIKEN KK), 2003.01.15, 要約, 請求項1-4, 段落[0008], [0013], [0016]-[0017]「実施例1-17」, (本願明細書中で引用), (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2001-271094 A (LION CORPORATION), 2001.10.02, 要約, 請求項1, 3, 段落[0024]-[0025], (本願明細書中で引用), (ファミリーなし)	1-3
X, Y	JP 5-148494 A (KAO COPRORATION), 1993.06.15, 要約, 請求項1-2, 5-7, 第2頁左欄第46-50行, 段落[0044][表3]「本発明品11」, 段 落[0047], 段落[0055][表8]「本発明品18-19」, (本願明細書中で引用), & US 5389282 A, & EP 510870 A2, & AU 1510292 A, & AU 648660 A, & DE 69226045 T, & ES 2118790 T	1-3
Y	JP 10-204483 A (NEOS CO LTD), 1998.08.04, 要約, 請求項1, 段落[0014], (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 8-508033 A (AKZO NOBEL NV), 1996.08.27, 第4頁第2-25行, & WO 94/21655 A1, & CA 2157285 A, & DE 69420132 T, & DK 690868 T, & EP 690868 A1, & ES 2134937 T, & FI 954520 A, & NO 953645 A, & SE 9300955 A, & US 5681949 A	1-3
Y	JP 8-508059 A (AKZO NOBEL NV), 1996.08.27, 第4頁第2-25行, & WO 94/21769 A1, & CA 2157301 A, & DE 69419740 T, & DK 690905 T, & EP 690905 A1, & ES 2134936 T, & FI 954521 A, & NO 953732 A, & SE 9300954 A, & US 5644041 A	1-3
A	JP 2001-49291 A (KAO CORPORATION), 2001.02.20, 要約, 請求項1, 段落[0019]-[0020], 段落[0028]-[0029] <調製例1, 3>, 段落[00 36], 段落[0037]-[0039][表2]「実施例1, 3」, (本願明細書中で引用), & WO 01/10990 A1, & EP 1119601 A1, & US 6387867 B1, & CN 1319128 T	1-3
A	JP 8-502540 A (HENKEL KGAA), 1996.03.19, 要約, 請求項1, (本願明細書中で引用), & WO 94/10279 A1, & US 5599787 A, & DE 4236506 A, & EP 666898 A, & ES 2100574 T	1-3
A	JP 8-502310 A (HENKEL KGAA), 1996.03.12, 要約, 請求項1-4, 8, (本願明細書中で引用), & WO 94/09102 A1, & US 5578560 A, & DE 4234487 A, & EP 664830 A1, & ES 2096948 T	1-3
A	JP 2000-26889 A (KAO CORPORATION), 2000.01.25, 要約, 請求項1-2, 4, 段落[0006], 段落[0012], (本願明細書中で引用), (ファミリーなし)	1-3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**